

TRANSLATION:

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Kokai No.: 9[1997]-268,034

(12) Kokai Patent Gazette (A)

(43) Kokai Date: October 14, 1997

EARLY DISCLOSURE  
[Unexamined Patent Application]

(51) Intl. Cl. <sup>6</sup> :	Ident. Code:	Office Ref.:	FI	Technology Display Location
C 03 C 25/02			C 03 C 25/02	N
D 03 D 15/00			D 03 D 15/00	E
15/12			15/12	A
D 06 M 15/55			D 06 M 15/55	
15/568			15/568	

No Examination Requested

No. of Claims: 3 (total: 7 pages)

(21) Application No.:

8[1996]-80,042

(22) Application Date:

April 2, 1996

(71) Applicant:

000003975  
 Nitto Boseki Co., Ltd.  
 1 Kyonome Aza-Higashi  
 Fukushima City, Fukushima Prefecture

(71) Applicant:

592056872  
 Nitto Glass Fiber Kogyo Co., Ltd.  
 1 Fukuhara Aza-Shiojima  
 Fukuyama-machi  
 Kooriyama City, Fukushima Prefecture

(72) Inventor:

A. Kajita  
 2-5 Toyano Aza-Hino  
 Fukushima City, Fukushima Prefecture

(72) Inventor:

H. Matsumoto  
 198 Kubota Aza-Oohara, Fukuyama-machi  
 Kooriyama City, Fukushima Prefecture

(72) Inventor:

K. Iwama  
 74-3 Aza-Hariomaeda, Ootsuki-machi  
 Kooriyama City, Fukushima Prefecture

APR 7 1998

This Information Provided By  
 Information Services  
 Fiber Glass Ltd

(72) Inventor:

M. Hosaka  
2-7 Toyano Aza-Hino  
Fukushima City, Fukushima Prefecture

(74) Agent:

S. Nakamura, Patent Attorney  
(and two others)

(54) [Title of the Invention]

GLASS FIBER YARN WITH AN ATTACHED BINDER

(57) [Abstract]

[Problem] To provide binders for glass fiber which in turn can be made into twist-free glass fiber yarn with less fuzz and good traveling properties at low cost and without the need for a yarn twisting process.

[Solving Approach] Binder for glass fiber, characterized in that it contains a modified water-soluble epoxy product and/or a water-soluble urethane compound.

[Scope of the Patent Claim(s)]

[Claim 1] Binder for glass fiber, characterized in that it contains a modified water-soluble epoxy product and/or a water-soluble urethane compound.

[Claim 2] Glass fiber yarn, characterized in that the binder for glass fiber as described in Claim 1 is attached.

[Claim 3] Glass cloth, characterized in that it is woven from glass fiber yarn as described in Claim 2.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention] The present invention pertains to a binder for glass fiber and glass fiber yarn with this binder attached, and, moreover, to glass cloth woven from this binder-attached glass fiber yarn.

[0002]

[Conventional Techniques] Ordinarily, glass fiber yarn is produced by

rewinding spun yarn by a twiner and then drying the yarn. In this way, the yarn is twisted, and sometimes fuzz is produced or the yarn becomes stained because of the twining process, both of which raise the production cost. To seek out ways of dealing with these problems, studies were conducted on the direct use of the spun yarn cake, dried in a drying oven, as a starting material for glass cloth, but a conventional yarn cake with its double tapered ends, is thin with respect to its large inner diameter and, more importantly, it is difficult to handle because both ends are sharply pointed. The handling problems that are encountered include unstable traveling properties and the formation of fuzz when used as the weft. It has also been very difficult to package for transportation, and even when a package could be made up, the package itself would be unrealistically large for the weight to be transported.

[0003] In response to these problems, Japanese Kokai No. 5[1993]-254,877 discloses a method for winding the yarn in the form of a square-ended package of cheese. The quality was good even for glass fiber with monofilament diameters of 3-9  $\mu$ , which is what is generally used for yarn. These accomplishments were realized by providing a tension relaxing device in the spinning process and thus reducing the tension of the yarn. The use of this method produces an easily manageable form and the volume of the product can be made small, which enables realistic packaging for transportation.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] Conventional binders are designed on the premise that they will be dried as the yarn is swung through the air by a traveler during the twining process. Accordingly, when a package of yarn with a conventional starch-based binder attached to it, as disclosed in

Japanese Kokoku No. 3[1991]-35,639 or in Japanese Kokai No. 3[1991]-183,644 is dried in a drying oven, problems develop in that both ends harden and fuzz forms, or in that the yarn gets caught at the end when used as the weft, so no weaving can be done on an air jet loom. Similar problems were also encountered with conventional resin-based binders for which no binder-removal process is required (hereinafter referred to as oil removal), as can be seen in Japanese Kokoku No. 52[1977]-6,393, Japanese Kokoku No. 62[1987]-12,184, Japanese Kokoku No. 62[1987]-50,427, and Japanese Kokai No. 4[1992]-228,459.

[0005]

[An Approach to Solving the Problems] The present inventors carried out extensive research to try and solve the problems encountered with conventional binders, as described above, and found that if a binder that contains either a modified water-soluble epoxy product, a water-soluble urethane compound, or both of these as film-forming agents is used, twist-free glass fiber yarn with less fuzzing and good traveling properties can be produced at low cost without the need of a twining process.

[0006] It was also found that glass cloth woven from this twist-free glass fiber yarn allows oil removal by heating, as is done conventionally, because the binder used incorporates film-forming agents with good combustibility. Said glass cloth also allows oil removal by washing with water because the film-forming agents used are water-soluble. Moreover, the oil-removal process can be omitted because the binder used has good affinity for resins. What is more, said glass cloth can be easily impregnated with resins because the yarn is twist-free and therefore the tow is more open than with twisted yarn.

[0007] It was as a result of these discoveries that the present inven-

tion was developed. A characterizing feature of the present invention is a glass fiber binder that contains a modified water-soluble epoxy product and/or a water-soluble urethane compound.

[0008] Another characterizing feature of the present invention is glass fiber yarn to which the above-mentioned glass fiber binder is attached.

[0009] A further characterizing feature of the present invention is glass cloth that is woven from the above-mentioned binder-attached glass fiber yarn.

[0010]

[Embodiments of the Invention] An essential requirement of the glass fiber binder of the present invention is that it must contain a modified water-soluble epoxy product and/or a water-soluble urethane compound.

[0011] The modified water-soluble epoxy product is a modified product obtained by the addition reaction of a polyhydric alcohol and an epoxy resin. Epoxy resins which can be favorably used for this modification process include those derived from bisphenol A, but these are not the only choices.

[0012] Polyhydric alcohols which can be favorably used include polyalkylene glycols such as polyethylene glycol, polyoxyethyleneoxypropylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol, and poly(1,2-butylene glycol), but these are not the only choices. The molecular weight of the polyhydric alcohol is preferably 600-10,000. If the molecular weight of the polyhydric alcohol is less than 600, the binder lacks lubrication properties and fuzz forms more easily, and if the molecular weight is more than 10,000, the viscosity increases, and the binder becomes difficult to use.

[0013] The proportion of epoxy resin and polyhydric alcohol is preferably less than 30 wt.% for the former and 70 wt.% for the latter. If the

epoxy resin is 30 wt.% or more and the polyhydric alcohol is less than 70 wt.%, a great deal of fuzz forms during weaving. What is more, the tautness of the epoxy resin intensifies and process operability tends to deteriorate.

[0014] The proportion of the epoxy resin and polyhydric alcohol is more preferably 20-2 wt.% for the former and 80-98 wt.% for the latter. If the polyhydric alcohol exceeds 98 wt.%, it becomes difficult to obtain a suitable bundling ability.

[0015] The modified epoxy product obtained from the epoxy resin and polyhydric alcohol is water soluble and has a preferred molecular weight of 1,000-100,000. When the molecular weight is less than 1,000, size migration occurs, and the traveling properties of the yarn during the weaving process become unstable and/or fuzz is produced. When the molecular weight is more than 100,000, the viscosity increases to a point where the binder cannot be used.

[0016] On the other hand, the water-soluble urethane compound which is used in place of the modified epoxy product or together with the modified epoxy product in the binder of the present invention, is a compound that can be obtained by reacting a polyisocyanate with a polyhydric alcohol.

[0017] Examples of polyisocyanates that can be used for the production of these urethane compounds include hexamethylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, ethylene diisocyanate, and tetraalkyldiphenylmethane diisocyanates, but any compounds with two or more isocyanate groups can be used.

[0018] Polyhydric alcohols that can be favorably used include polyalkylene glycols such as polyethylene glycol, polyoxyethyleneoxypropylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol, and poly(1,2-butylene

glycol), but these are not the only choices. The molecular weight of the polyhydric alcohol is preferably about 5,000-20,000. When the molecular weight is less than 5,000, the yarn hardens and causes fuzz problems when treated with the binder according to the present invention, and when the molecular weight is more than 20,000, the viscosity increases to a point that the binder can no longer be used.

[0019] The proportion of polyisocyanate and polyhydric alcohol is preferably less than 30 wt.% for the former and 70 wt.% or more for the latter. If the proportion of polyisocyanate is 30 wt.% or more and the proportion of polyhydric alcohol is less than 70 wt.%, large quantities of fuzz forms during weaving, and process operability tends to deteriorate.

[0020] The proportion of polyisocyanate and polyhydric alcohol is more preferably 30-2 wt.% for the former and 70-98 wt.% for the latter. If the amount of polyhydric alcohol exceeds 98 wt.%, the desired bundling ability becomes difficult to achieve.

[0021] The modified urethane product obtained by reacting a polyisocyanate with a polyhydric alcohol is water soluble and its molecular weight is preferably 20,000-400,000. When the molecular weight is less than 20,000, the film-forming ability declines, and the "fuzz laydown" effect becomes insufficient, and when the molecular weight is more than 400,000, the viscosity becomes so high that operability deteriorates.

[0022] The proportion of the above-mentioned modified water-soluble epoxy product and/or water-soluble urethane compound in the binder is preferably 0.2-8.0 wt.%, and more preferably 0.3-5.0 wt.%. Furthermore, the coating ratio of the binder to glass fiber is preferably 0.05-2.00 wt.%, and more preferably 0.10-1.00 wt.%.

[0023] When necessary, an ingredient that provides the yarn with lubricity, such as a nonionic lubricant or cationic lubricant, a coupling agent for the glass fiber, such as a chromium-based coupling agent or titanium-based coupling agent, or an antistatic agent such as ammonium chloride, ammonium sulfate, or lithium chloride, can be incorporated in the binder of the present invention. Moreover, other film-forming agents such as polyurethane emulsions, epoxy emulsions, polyethylene emulsions, polyvinyl acetate emulsions, polyethylene glycol, and acrylic emulsions can also be used.

[0024] Thus far, only the binder of the present invention has been described, but the present invention is also characterized by twist-free glass fiber yarn to which this binder is attached. Said glass fiber to which the binder is attached is fiber with a diameter of from 3 to several tens of microns and count numbers of 900-37, examples including conventional E glass or T glass, D glass, and C glass. The coating can be achieved by methods such as dipping, a roller or belt applicator, or spraying.

[0025] Furthermore the present invention pertains to glass cloth characterized in that it is generated by weaving the above-mentioned binder-attached twist-free glass fiber yarn. The weaving can be achieved by using an air jet loom, a water jet loom, a Repia [*phonetic spelling; unverified -- Tr. Ed.*] loom, a shuttle loom, etc.

[0026]

[Effect of the Invention] By the use of the present invention, a binder can be produced which limits the amount of fuzz and provides good traveling properties even for a square-ended package (like that of cheese) which has been wound by the spinning method described in Japanese Kokai No. 5[1993]-254,877 and then dried in a drying oven; and which can be used in any of the



oil-removal methods, such as by heating or by washing with water, and also when there is no oil removal, by incorporating a modified water-soluble epoxy product and/or a water-soluble urethane compound as film-forming agents. The modified epoxy product and urethane compound contain polyhydric alcohols such as polyethylene glycol or polyoxyethyleneoxypropylene glycol as essential components, so that a soft film forms even if the yarn has to be dried at 100-130°C in a drying oven, and the yarn does not become too hard and less fuzz is produced. With regard to traveling properties, the yarn produced according to the present invention no longer gets caught at the end, because the yarn separates well in spite of the moderate bond strength of the film-forming agent. Furthermore, because film-forming agents with good combustibility and water solubility are used, the size can be removed either by the oil removal process by heating or by the oil removal process by washing with water. Moreover, because film-forming agents with good affinity for resins are used, methods that do not include oil removal can also be used. And glass cloth woven from glass fiber yarn to which the invention binder is attached can be easily impregnated with resins, because the yarn is twist-free and thus the tow is more open than in twisted yarn.

[0027]

[ACTUAL EXAMPLES]

The present invention will now be described below with reference to actual examples. "%" represents "weight%" unless otherwise indicated.

[0028]

[Actual Example 1]

A binder was prepared which contained 1.50 wt.% of a modified water-soluble epoxy product composed of 90 wt.% polyethylene glycol and 10 wt.% bis-

phenol epoxy resin, 0.80 wt.% of paraffin emulsion, 0.08 wt.% of an acetic acid-activated product of a condensation product of tetraethylenepentamine and stearic acid, 0.35 wt.% of  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane (trade name A-187 and produced by the Nippon Unicar Co., Ltd.), 0.03 wt.% of acetic acid, and 0.90 wt.% of a polyethylene emulsion (trade name Hightech E4B and produced by the Toho Chemical Co., Ltd.), with the balance consisting of water. Glass fiber of ECD450 was dipped in this binder and thus coated with 0.25% of the binder. Next, a spun, double-square-ended package yarn was dried at 120°C, prepared for weaving through a high-speed warper, coated with 0.30% of a non-ylphenyl ether-type surfactant (trade name Emulgen 985 and produced by the Kao Soap Co., Ltd.) by a pasting machine, and plain woven in an arrangement consisting of 60 warps/25 mm and 46 wefts/25 mm on a high-speed air jet loom to obtain glass cloth. The fuzz of the glass cloth obtained and the traveling properties of the yarn during weaving are shown in Table 1.

[0029] This glass cloth was then washed to a coating ratio of 0.15% by spraying water uniformly at a spray pressure of 50 kg/cm<sup>2</sup> with the use of a high-pressure water sprayer, then it was dipped in a treatment solution containing 1.00% of *N*- $\beta$ -(*N*-vinylbenzylaminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane hydrochloride (trade name SZ6032 and produced by the Toray Silicon Co., Ltd.) and the acetic acid needed to dissolve it, squeezed with a mangle, and dried to obtain a glass cloth with a coating ratio of 0.25%. The resin impregnability of this glass cloth and the water absorbance and welding heat resistance of laminates made from it are given in Table 2.

[0030] The following evaluation methods were used.

[0031]

(1) Coating Ratio

At least 1 g of a test specimen was sampled and dried at  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  for at least 1 hour, cooled to room temperature in a desiccator, and its weight ( $M_1$ ) was recorded. The resulting sample was heated to constant weight in a muffle furnace kept at  $625 \pm 20^\circ\text{C}$ , then placed in a desiccator and left to cool to room temperature. Its weight ( $M_2$ ) was then recorded and the coating ratio was calculated by the following equation:  $C = (M_1 - M_2)/M_1 \times 100$ , where  $C$  is the coating ratio of the test specimen (weight%).

[0032]

(2) Fuzz

Cloth was woven on a loom, then the fuzz on the cloth surface was counted and the cloth was graded according to evaluation criteria divided into 8 ranks. Rank 1 indicates the lowest fuzz count and rank 8 indicates the highest fuzz count, with ranks up to 2-3 suited for normal use.

[0033]

(3) Traveling Properties

The yarn was shot as weft on an air jet loom and the arrival time was measured by an evaluating machine. This value and the weavability of the yarn based on the number of stoppages of the loom were considered together for evaluation purposes. The evaluation criteria were divided into 8 ranks, the smaller numbers indicating better results.

[0034]

(4) Resin Impregnability

The viscosity of type FR-4 epoxy resin varnish according to JIS standards was adjusted to 150 cps with a solvent, a 10 cm x 10 cm piece of glass cloth was floated gently on the varnish, and the time it took for the bubbles in the strand to disappear completely was recorded.

[0035]

(5) Water Absorbance of a Laminate

Surface-treated glass cloth was impregnated with type FR-4 epoxy resin varnish according to JIS standards, and dried at 130°C for 8 minutes to obtain a prepreg. Four sheets of this prepreg were stacked in this Actual Example 1, and also in Actual Examples 2, 3, and 4, and in Comparison Example 1 given later, and 8 sheets were stacked in Actual Examples 5 and 6, and in Comparison Example 2 given later. A piece of copper foil was placed on the top and bottom and the resulting stack was molded by heating at 180°C for 90 minutes at a reduced pressure of 720 mm Hg and under a load of 20 kg/cm<sup>2</sup>. The copper foil was then removed by etching to obtain a test specimen. This laminated test specimen was boiled in a pressurized autoclave at 133°C for 120 minutes, then the water absorbance was measured.

[0036]

(6) Welding Heat Resistance of a Laminate

A laminated test specimen obtained by a method almost the same as in section (5) above was boiled in a pressure cooker at 133°C for 120 minutes, 240 minutes, 360 minutes (or 90 minutes, 120 minutes, 150 minutes), then dipped in a 260°C welding bath for 20 seconds, removed, and the test specimen was then examined for bulging or peeling. The welding heat resistance was evaluated by grading the appearance of the test specimen with O, Δ, or x, where "O" indicates no bulging, "Δ" indicates one small bulge, and "x" indicates two or more bulges.

[0037]

[Actual Example 2]

A binder was prepared which contained 2.00 wt.% of a modified water-

soluble epoxy product composed of 92 wt.% polyethylene glycol and 8 wt.% bisphenol epoxy resin, 1.00 wt.% of butyl stearate emulsion, 0.10 wt.% of an acetic acid-activated product of a condensation product of tetraethylenepentamine and stearic acid, 0.60 wt.% of *N*- $\beta$ -(*N*-vinylbenzylaminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane hydrochloride (trade name SZ6032 and produced by the Toray Silicon Co., Ltd.), and 0.30 wt.% of acetic acid, with the balance consisting of water. Glass fiber of ECD450 was dipped in this binder and thus coated with 0.20% of the binder. Next, a spun, double-square-ended package yarn was dried at 120°C, prepared for weaving through a high-speed warper, coated with 0.30% of a nonylphenyl ether-type surfactant (trade name Emulgen 985 and produced by the Kao Soap Co., Ltd.) by a pasting machine, and plain woven in an arrangement consisting of 60 warps/25 mm and 46 wefts/25 mm on a high-speed air jet loom to obtain glass cloth. The fuzz of the glass cloth obtained and the traveling properties of the yarn during weaving are shown in Table 1.

[0038] This glass cloth was then washed to a coating ratio of 0.15% by spraying water uniformly at a spray pressure of 50 kg/cm<sup>2</sup> with the use of a high-pressure water sprayer, then it was dipped in a treatment solution containing 1.00% of *N*- $\beta$ -(*N*-vinylbenzylaminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane hydrochloride (trade name SZ6032 and produced by the Toray Silicon Co., Ltd.) and the acetic acid needed to dissolve it, squeezed with a mangle, and dried to obtain a glass cloth with a coating ratio of 0.25%. The resin impregnability of this glass cloth and the water absorbance and welding heat resistance of laminates made from it are given in Table 2.

[0039]

[Actual Example 3]

Glass cloth was produced in about the same way as in Actual Example 2, except that no oil removal by washing with water nor any silane coupling agent treatment were carried out. The resin impregnability of this glass cloth and the water absorbance and welding heat resistance of laminates made from it are given in Table 2.

[0040]

[Actual Example 4]

Glass cloth was produced in about the same way as in Actual Example 1, except that oil removal by washing with water was changed to oil removal by heating. The resin impregnability of this glass cloth and the water absorbance and welding heat resistance of laminates made from it are shown in Table 2.

[0041]

[Actual Example 5]

A binder was prepared which contained 1.00 wt.% of a modified water-soluble epoxy product composed of 90 wt.% polyethylene glycol and 10 wt.% bisphenol epoxy resin, 0.80 wt.% of a water-soluble urethane compound composed of 88 wt.% polyoxyethyleneoxypropylene glycol and 12 wt.% diphenylmethane diisocyanate, 1.10 wt.% of butyl stearate emulsion, 0.09 wt.% of an acetic acid-activated product of a condensation product of tetraethylenepentamine and stearic acid, 0.30 wt.% of  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane (trade name A-187 and produced by the Nippon Unicar Co., Ltd.), and 0.03 wt.% of acetic acid, with the balance consisting of water. Glass fiber of ECG75 was dipped in this binder and thus coated with 0.27% of the binder. Next, a spun, double-square-ended package yarn was dried at 120°C, prepared for weaving through a high-speed warper, coated with 0.33% of a nonylphenyl ether-type surfactant

(trade name Emulgen 985 and produced by the Kao Soap Co., Ltd.) by a pasting machine, and plain woven in an arrangement consisting of 44 warps/25 mm and 32 wefts/25 mm on a high-speed air jet loom to obtain glass cloth. The fuzz of the glass cloth obtained and the traveling properties of the yarn during weaving are shown in Table 1.

[0042] This glass cloth was then washed to a coating ratio of 0.15% by spraying water uniformly at a spray pressure of 50 kg/cm<sup>2</sup> with the use of a high-pressure water sprayer, then it was dipped in a treatment solution containing 1.00% of *N*- $\beta$ -(*N*-vinylbenzylaminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane hydrochloride (trade name SZ6032 and produced by the Toray Silicon Co., Ltd.) and the acetic acid needed to dissolve it, squeezed with a mangle, and dried to obtain a glass cloth with a coating ratio of 0.25%. The resin impregnability of this glass cloth and the water absorbance and welding heat resistance of laminates made from it are given in Table 3.

[0043]

[Actual Example 6] Glass cloth was produced in about the same way as in Actual Example 6 [*sic*; -- *Tr. Ed.*], except that oil removal by washing with water was changed to oil removal by heating. The resin impregnability, water absorbance, and welding heat resistance are shown in Table 3.

[0044]

[Comparison Example 1] A comparison binder was prepared which contained 4.00 wt.% of hydroxypropylated high-amylose cornstarch (which is a conventional film-forming agent), 1.00 wt.% of hydroxypropylated normal cornstarch, 1.00 wt.% of an emulsion of hydrogenated vegetable oil, and 0.20 wt.% of an acetic acid-activated product of a condensation product of tetraethylenepentamine and stearic acid, with the balance consisting of hot water. Glass fiber

of ECD450 was dipped in the binder produced and thus coated with 0.90% of the binder. Next, a spun, double-tapered-end cake was rewound while applying 1z (1 twist/inch in the Z direction) of twist by a twiner, prepared for weaving through a high-speed warper, coated with a paste by a pasting machine, and plain woven in an arrangement that consisted of 60 warps/25 mm and 46 wefts/25 mm on a high-speed air jet loom to obtain glass cloth. The fuzz of the glass cloth obtained and the traveling properties of the yarn during weaving are shown in Table 1.

[0045] Next, this glass cloth was subjected to oil removal by heating, dipped in a treatment solution that contained 1.00% of *N*- $\beta$ -(*N*-vinylbenzyl-aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane hydrochloride (trade name SZ6032 and produced by the Toray Silicon Co., Ltd.) and the acetic acid needed to dissolve it, squeezed with a mangle, and dried to obtain a glass cloth with a coating ratio of 0.10%. The resin impregnability of this glass cloth and the water absorbance and welding heat resistance of laminates made from it are given in Table 2.

[0046]

[Comparison Example 2] A binder was prepared which contained 3.00 wt.% of hydroxypropylated high-amylose cornstarch (which is a conventional film-forming agent), 3.00 wt.% of hydroxypropylated normal cornstarch, 0.90 wt.% of an emulsion of hydrogenated vegetable oil, and 0.30 wt.% of an acetic acid-activated product of a condensation product of tetraethylenepentamine and stearic acid, with the balance consisting of hot water. Glass fiber of ECG75 was dipped in the binder produced and thus coated with 0.85% of the binder. Next, a spun, double-tapered-end cake was rewound while applying 0.7z (0.7 twist/inch in the Z direction) of twist by a twiner, prepared for weaving



through a high-speed warper, coated with a paste by a pasting machine, and plain woven in an arrangement that consisted of 44 warps/25 mm and 32 wefts/25 mm on a high-speed air jet loom to obtain glass cloth. The fuzz of the glass cloth obtained and the traveling properties of the yarn during weaving are shown in Table 1.

[0047] Next, this glass cloth was subjected to oil removal by heating, dipped in a treatment solution containing 1.10% of N- $\beta$ -(N-vinylbenzylaminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane hydrochloride (trade name SZ6032 and produced by the Toray Silicon Co., Ltd.) and the acetic acid needed to dissolve it, squeezed with a mangle, and dried to obtain a glass cloth with a coating ratio of 0.12%. The resin impregnability of this glass cloth and the water absorbance and welding heat resistance of laminates made from it are given in Table 3.

[0048]

[Table 1]

TABLE 1. QUALITY OF THE GLASS CLOTH AND TRAVELING PROPERTIES OF THE YARN. KEY: (a) Actual Example .... ; (b) Comparison Example .... ; (c) coating ratio, %; (d) fuzz; (e) traveling properties; and (f) (rank).

	付着率 (c) (%)	毛羽 (等級)(f)	飛走性 (e) (等級)(f)
(a) 実施例1	0.25	1	1
(a) 実施例2	0.20	3	1
(a) 実施例5	0.27	3	2
(b) 比較例1	0.90	4	3
(b) 比較例2	0.85	3	3

[0049]

[Table 2]

TABLE 2. IMPREGNABILITY OF THE GLASS CLOTH AND LAMINATE PROPERTIES (Part 1).  
KEY: (a) Actual Example .... ; (b) Comparison Example 1; (c) impregnability; (d) laminate properties; (e) water absorbance, %; (f) welding heat resistance; (g) .... minutes; and (h) .... seconds.

	(c) 含浸性	(d) ラミネート特性			
		(e) 吸水率 (% (g) PC120分	(f) 半田耐熱性		
			PC120分	PC240分	PC360分
(a) 実施例1	3分30秒 (g) (h)	1.30	○○○ <sup>(g)</sup>	○○○ <sup>(g)</sup>	○○○ <sup>(g)</sup>
(a) 実施例2	3分00秒 (g) (h)	1.32	○○○	○○○	○△△
(a) 実施例3	4分30秒 (g) (h)	1.45	○○○	○○△	△△△
(a) 実施例4	5分00秒 (g) (h)	1.33	○○○	○○○	△△△
(b) 比較例1	13分30秒 (g) (h)	1.51	○○○	○○△	△△×

[0050]

[Table 3]

TABLE 3. IMPREGNABILITY OF GLASS CLOTH AND LAMINATE PROPERTIES (Part 2). KEY: (a) Actual Example .... ; (b) Comparison Example 2; (c) impregnability; (d) laminate properties; (e) water absorbance, %; (f) welding heat resistance; (b) .... minutes; (h) .... seconds; and (i) 30 minutes or more.

	(c) 含浸性	(d) ラミネート特性			
		(e) 吸水率 (%) PC120分	(f) 半田耐熱性		
			PC90分	PC120分	PC150分
(a) 実施例5	8分30秒	0.74 <sup>(g)</sup>	○○○ <sup>(g)</sup>	○○○ <sup>(g)</sup>	○○△ <sup>(g)</sup>
(a) 実施例6	7分00秒	0.78	○○○	○○○	△△△
(b) 比較例2	30分以上	0.80	○○○	○○△	△△×

[0051] As is apparent from Tables 1-3, Actual Examples 1-6 are better than Comparison Examples 1-2 with regard to fuzz control, traveling properties, impregnability, and welding heat resistance.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-268034

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 25/02			C 0 3 C 25/02	N
D 0 3 D 15/00			D 0 3 D 15/00	E
		15/12	15/12	A
D 0 6 M 15/55			D 0 6 M 15/55	
		15/568	15/568	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-80042

(22) 出願日 平成8年(1996)4月2日

(71) 出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市郷野目字東1番地

(71) 出願人 592056872

日東グラスファイバー工業株式会社

福島県郡山市富久山町福原字塩島1番地

(72) 発明者 梶田 明正

福島県福島市鳥谷野字日野2-5

(72) 発明者 松本 弘之

福島県郡山市富久山町久保田字大原198

(72) 発明者 岩間 和幸

福島県郡山市大槻町字針生前田74-3

(74) 代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 集束剤付着ガラス繊維ヤーン

(57) 【要約】

【課題】 撚糸工程を必要とせずに安価に、毛羽の少ない飛走性の良好な無撚りガラス繊維ヤーンを得ることができるガラス繊維用集束剤を提供する。

【解決手段】 水溶性エポキシ変性物および／または水溶性ウレタン化合物を含むことを特徴とするガラス繊維用集束剤。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性エポキシ変性物および／または水溶性ウレタン化合物を含むことを特徴とするガラス繊維用集束剤。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のガラス繊維用集束剤が付着されていることを特徴とするガラス繊維ヤーン。

【請求項 3】 請求項 2 に記載のガラス繊維ヤーンを製織してなることを特徴とするガラスクロス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス繊維用集束剤およびこの集束剤を付着させたガラス繊維ヤーンに関し、さらにこの集束剤付着ガラス繊維ヤーンを製織したガラスクロスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来ガラス繊維ヤーンは、紡糸された糸を撚糸機により再度巻返して糸を乾燥しながら製造されている。したがって、糸は撚りのかかったものとなり、また撚糸工程があるために毛羽や汚れが発生することがあり、コスト高となっていた。そこで、紡糸したヤーンケーキを乾燥炉で乾燥したものを直接ガラスクロスの原料として使用する検討が為されたが、従来のダブルテーパーエンドの形状のヤーンケーキは内径が大きな割には薄いものとなっており、特に両端部は薄く尖っているために取り扱いが難しく、緯糸として使った場合、飛走性が安定しなかったり、毛羽立つ問題があった。また輸送するための梱包が非常に困難で、たとえ梱包できたとしても輸送する質量の割に梱包自体大きなものになり現実的なものではなかった。

【0003】特開平5-254877号公報には、この問題を解決するために、紡糸工程中にテンション緩化装置を付け、糸の張力を下げて、通常ヤーンに使用されるモノフィラメント径が3-9 $\mu$ のガラス繊維においても品質よくスクエアエンドのチーズパッケージの形態に巻き取る方法が示されている。この方法を用いれば取り扱いやすい形態になり、また製品体積が小さくできることから輸送するための梱包も現実的なものになった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の集束剤は、撚糸工程上で糸がトラベラーによって振られ、風を切ることにより乾燥することを前提にして設計されている。したがって、特公昭3-35639号公報、特開平3-183644号公報に示されている従来の澱粉系集束剤を付着させたヤーンのパッケージを乾燥炉の中で乾燥した場合、特に両端部が硬くなり毛羽が発生する問題や、緯糸として使用した場合端部で糸が引っかかりエアージェット織機で織れない問題があった。又、集束剤を除去（以下脱油と呼ぶ）する必要のない特公昭52-6393号公報、特公昭62-12184号公報、特公昭62-50427号公報、特開平4-228459号公

報に示されている従来の樹脂系集束剤も同様な問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記したような従来の集束剤の欠点を解決するため鋭意検討した結果、皮膜剤として、水溶性エポキシ変性物または水溶性ウレタン化合物のどちらか一方または両者を含む集束剤を用いると、撚糸工程を必要とせずに安価に、毛羽の少ない飛走性の良好な無撚りガラス繊維ヤーンが得られることを見出した。

【0006】またこの無撚りガラス繊維ヤーンを製織したガラスクロスは、撚糸性の良好な皮膜剤を配合した集束剤を使用しているため、従来通り加熱による脱油が可能であり、更に水溶性であることから水洗による脱油が可能であり、更に樹脂との親和性が高い集束剤を使用していることから脱油を省くことも可能であること、さらにガラスクロスの品質として糸が無撚りであることから撚りのあるものよりも開織しているため樹脂の含浸性が良好であることを見出した。

【0007】本発明は、これらの知見に基づいて完成したものであり、水溶性エポキシ変性物および／または水溶性ウレタン化合物を含むことを特徴とするガラス繊維用集束剤を要旨とする。

【0008】また本発明は、上記ガラス繊維用集束剤が付着されていることを特徴とするガラス繊維ヤーンを要旨とする。

【0009】さらに本発明は、上記集束剤付着ガラス繊維ヤーンを製織してなることを特徴とするガラスクロス

を要旨とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のガラス繊維用集束剤は、水溶性エポキシ変性物および／または水溶性ウレタン化合物を含むことを必須要件とする。

【0011】水溶性エポキシ変性物は、エポキシ樹脂に多価アルコールを付加反応させて得た変性物である。変性前のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

【0012】一方多価アルコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ（1，2-ブチレングリコール）などのポリアルキレングリコールが好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。多価アルコールの分子量は、600～10,000であるのが好ましい。多価アルコールの分子量が600未満であると、潤滑不足となり、毛羽が発生しやすく、10,000を超えると粘度が高くなり、集束剤として使用しにくい。

【0013】エポキシ樹脂と多価アルコールとの割合は、前者が30wt%未満、後者が70wt%以上であるの

が好ましい。エポキシ樹脂が30wt%以上で、多価アルコールが70wt%未満であると、製織時に毛羽が多く発生し、更にエポキシ樹脂の沾みが強くなり工程操作性が悪くなりやすい。

【0014】エポキシ樹脂と多価アルコールとの割合は、前者が20～2wt%、後者が80～98wt%であるのが特に好ましい。多価アルコールが98wt%を超えると、目的とする集束性が得られにくくなる。

【0015】エポキシ樹脂と多価アルコールとから得られたエポキシ変性物は水溶性であり、その分子量は1,000～100,000であるのが好ましい。その理由は、1,000未満であると、サイズのマイグレーションが発生し、繊維の飛走性が不安定になったり毛羽が発生する原因になり、100,000を超えると、粘度が高くなり、集束剤として使用できないからである。

【0016】一方、本発明の集束剤において、エポキシ変性物の代りにまたはエポキシ変性物とともに用いられる水溶性ウレタン化合物は、ポリイソシアネートと多価アルコールとを反応させて得られる化合物である。

【0017】ウレタン化合物の製造に用いるポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられるが、2個以上のイソシアネート基を有するものであれば、いかなるものも使用できる。

【0018】一方多価アルコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメレングリコール、ポリ(1,2-ブチレングリコール)などのポリアルキレングリコールが好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。多価アルコールの分子量としては、5,000～20,000程度が好ましい。5,000未満では、得られた集束剤で処理すると糸が硬くなり、毛羽の問題が発生し、20,000を超えると粘度が高くなり、集束剤として使用できない。

【0019】ポリイソシアネートと多価アルコールとの割合は、前者が30wt%未満、後者が70wt%以上であるのが好ましい。ポリイソシアネートが30wt%以上で、多価アルコールが70wt%未満であると、製織時に毛羽が多く発生し、工程操作性が悪くなりやすい。

【0020】ポリイソシアネートと多価アルコールとの割合は、前者が30～2wt%、後者が70～98wt%であるのが特に好ましい。多価アルコールが98wt%を超えると、目的とする集束性が得られにくくなる。

【0021】ポリイソシアネートと多価アルコールとから得られたウレタン変性物は水溶性であり、その分子量は20,000～400,000であるのが好ましい。その理由は、20,000未満であると、皮膜形成性が低くなり、毛羽伏せ効果が不十分になり、400,00

0を超えると、粘度が高く成りすぎ作業性が悪くなるからである。

【0022】上記水溶性エポキシ変性物および/または水溶性ウレタン化合物の、集束剤中への配合割合は、0.2～8.0重量%が望ましく、0.3～5.0重量%が特に望ましい。またガラス繊維に対する集束剤の付着率としては0.05～2.00重量%が好ましく、特に好ましくは0.10～1.00重量%である。

【0023】本発明の集束剤には、必要に応じてノニオン性潤滑剤、カチオン性潤滑剤等の糸に潤滑性を付与する成分、シランカップリング剤、クロム系カップリング剤、チタン系カップリング剤等のガラス繊維用カップリング剤、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化リチウム等の帯電防止剤を配合することができる。また、ポリウレタンエマルジョン、エポキシエマルジョン、ポリエチレンエマルジョン、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、ポリエチレングリコール、アクリルエマルジョン等の他の皮膜形成剤も使用できる。

【0024】以上、本発明の集束剤について説明してきたが、本発明は、この集束剤が付着されていることを特徴とする無燃りのガラス繊維ヤーンに関するものでもあり、集束剤が付着されるガラス繊維としては、繊維径が3～十数μ、番手が900～37のもの、例えば一般的なEガラス又Tガラス、Dガラス、Cガラスが挙げられる。付着方法としては、浸漬法、ローラー式またはベルト式のアプリケーター、噴霧式などを用いることができる。

【0025】また本発明は、上記の集束剤付着の無燃りのガラス繊維ヤーンを製織してなることを特徴とするガラスクロスに関するものでもある。製織方法としては、エアジェット織機、ウォータージェット織機、レピア織機、シャトル織機などを用いることができる。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、皮膜剤として水溶性エポキシ変性物および/または水溶性ウレタン化合物を、配合することにより、特開平5-254877号公報に示されている紡糸方法で巻取られたスクエアエンドのチーズパッケージを乾燥炉中で乾燥したもので、毛羽の発生が少ない、飛走性のいい、更に熱脱油、水洗脱油、また脱油をしないいずれの方法においても使用できる集束剤が得られた。エポキシ変性物およびウレタン化合物は、必須成分としてポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコールなどの多価アルコールを含んでいるために、乾燥炉中100～130℃で強制的に乾燥してもフィルムが柔軟なものとなり、糸が硬くなりすぎず毛羽が少なくなる。また、飛走性においても、皮膜剤が適度の集束力を持つてゐるものの糸剥がれが良好なために、端部で糸が引っかかる問題が解決される。更に、燃焼性がよく水溶性である皮膜剤を使用しているために熱脱油、水洗脱油のいずれでもサイズを除

去することができる。また、樹脂との親和性のいい皮膜剤を使用しているために脱油を行わない方法でも使用できる。そして、集束剤を付着させたガラス繊維ヤーンを製織したガラスクロスは、糸が無撚りであることから撚りのあるものより開織しているため樹脂の含浸性が良好なものとなる。

#### 【0027】

【実施例】以下本発明を実施例により説明する。%の表示は特に断りのない限り重量%である。

【0028】〔実施例1〕90wt%のポリエチレングリコールと10wt%のビスフェノール型エポキシ樹脂とから構成される水溶性エポキシ変性物を1.50wt%、パラフィンエマルジョンを0.80wt%、テトラエチレンペンタミンとステアリン酸の縮合物の酢酸活性化物を0.08wt%、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A-187、日本ユニカー（株）製）を0.35wt%、酢酸0.03wt%、ポリエチレンエマルジョン（商品名：ハイテックE4B、東邦化学（株）製）を0.90wt%含み、残りが水からなる集束剤を調製した。この集束剤中に、ECD450のガラス繊維を浸漬させて集束剤を0.25%付着させた。次に、紡糸されたダブルスクエアエンドのパッケージヤーンを120℃で乾燥し、高速ワーパーで整経し、糊付け機でノニルフェニルエーテルタイプの界面活性剤（商品名：エマルゲン985、花王石鹼（株）製）を0.30%糊付けし、高速エアージェット織機で経糸；60本/25mm、緯糸；46本/25mmの構成で平織りしてガラスクロスを得た。得られたガラスクロスの毛羽及び製織時のヤーンの飛走性を表1に示す。

【0029】次に、このガラスクロスを高圧水噴射装置を使い、噴射圧50kg/cm<sup>2</sup>で均一に噴射して付着率を0.15%まで洗浄し、N- $\beta$ -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩（商品名：SZ6032、東レシリコン（株）製）1.00%及びそれを溶かすのに必要な酢酸を添加した処理液に浸漬し、マングルで絞り乾燥して付着率0.25%のガラスクロスを得た。そのガラスクロスの樹脂含浸性並びにラミネートの吸水率及び半田耐熱性を表2に示す。

【0030】評価の方法は次の方法により行った。

#### 【0031】（1）付着率

1g以上の試験片を取り、110±5℃で1時間以上乾燥した後、デシケーターに入れて室温まで冷却してその質量（M1）を測定する。これを62.5±2.0℃に保ったマッフル炉で恒量になるまで加熱した後、デシケーターに入れて室温まで放冷して、その質量（M2）を測り、次式により算出した。

$$C = (M1 - M2) / M1 \times 100$$

C=試験片の付着率（重量%）

#### 【0032】（2）毛羽

織機で織った後、クロス表面の毛羽を数えて、8ランクに分けた判定基準により等級分けした。1が最も毛羽の少ない等級で、8が最も多い等級であることを示し、2～3以下の等級であれば通常の使用には充分耐え得る。

#### 【0033】（3）飛走性

エアージェット織機によりヤーンを緯糸として打ち込み、到達時間を判定機により測った結果と織機停台回数の製織性の総合判定基準により判定した。8ランクに分けた判定基準で数値の小さい方が優れた結果であることを示す。

#### 【0034】（4）樹脂含浸性

JIS規格によるFR-4タイプのエポキシ樹脂ワニスに溶媒で粘度150cpsに調整し、10cm×10cmのガラスクロスを手で浮かべ、ストランド中の気泡が完全になくなるまでの時間を測定した。

#### 【0035】（5）ラミネートの吸水率

表面処理したガラスクロスにJIS規格によるFR-4タイプのエポキシ樹脂ワニスを含浸させ、130℃で8分間乾燥してプリプレグとした。このプリプレグを本実施例1および後記実施例2、3、4及び後記比較例1は4枚重ね、後記実施例5、6及び後記比較例2は8枚重ね、更に上下に銅箔を重ね、20kg/cm<sup>2</sup>の荷重と720mmHgの減圧下で180℃で90分間加熱して成型する。エッチングにより銅箔を除去し試験片とした。その積層板試験片をオートクレーブ中で133℃のプレッシャーコッカーで120分間煮沸後の吸水率を測定した。

#### 【0036】（6）ラミネートの半田耐熱性

前記（5）と同様の方法で得られた積層板試験片を133℃のプレッシャーコッカーで120分、240分、360分間（または90分、120分、150分間）煮沸後、260℃の半田浴槽に20秒浸漬し、取り出した後の試験片のふくれ、又ははがれを調べて、これらの欠点の発生状況を○△×に分けて評価した。○：ふくれなし、△：小さいふくれ1個、×：ふくれ2個以上である。

【0037】〔実施例2〕92wt%のポリエチレングリコールと8wt%のビスフェノール型エポキシ樹脂とから構成される水溶性エポキシ変性物を2.00wt%、ブチルステアレートエマルジョンを1.00wt%、テトラエチレンペンタミンとステアリン酸の縮合物の酢酸活性化物を0.10wt%、N- $\beta$ -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩（商品名：SZ6032、東レシリコン（株）製）を0.60wt%、酢酸0.30wt%を含み、残り水からなる集束剤を調製した。この集束剤中に、ECD450のガラス繊維を浸漬させて集束剤を0.20%付着させた。次に紡糸されたダブルスクエアエンドのパッケージヤーンを120℃で乾燥し、高速ワーパーで整経し、糊付け機でノニルフェニルエーテルタイプの界面活性剤

(商品名：エマルゲン985、花王石鹼(株)製)を0.30%糊付けし、高速エアージェット織機で経糸；60本/25mm、緯糸；46本/25mmの構成で平織りしてガラスクロスを得た。得られたガラスクロスの毛羽及び製織時のヤーンの飛走性を表1に示す。

【0038】次に、そのガラスクロスを高圧水噴射装置を使い、噴射圧50kg/cm<sup>2</sup>で均一に噴射して付着率を0.15%まで洗浄し、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩(商品名：SZ6032、東レシリコン(株)製)1.00%及びそれを溶かすのに必要な酢酸を添加した処理液に浸漬し、マングルで絞り乾燥して付着率0.25%のガラスクロスを得た。そのガラスクロスの樹脂含浸性並びにラミネートの吸水率及び半田耐熱性を表2に示す。

【0039】[実施例3]水洗脱油とシランカップリング剤処理を行なわなかったこと以外は、実施例2と同様にして得られたガラスクロスの樹脂含浸性並びにラミネートの吸水率及び半田耐熱性を表2に示す。

【0040】[実施例4]水洗脱油を熱脱油に変更したこと以外は、実施例1と同様にして得られたガラスクロスの樹脂含浸性並びにラミネートの吸水率及び半田耐熱性を表2に示す。

【0041】[実施例5]90wt%のポリエチレングリコールと10wt%のビスフェノール型エポキシ樹脂とから構成される水溶性エポキシ変性物を1.00wt%、88wt%のポリオキシエチレンオキシプロピレングリコールと12wt%のジフェニルメタンジイソシアネートとから構成される水溶性ウレタン化合物を0.80wt%、ブチルステアレートエマルジョンを1.10wt%、テトラエチレンペンタミンとステアリン酸の縮合物の酢酸活性化物を0.09wt%、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(商品名：A-187、日本ユニカー(株)製)を0.30wt%、酢酸0.03wt%を含み、残り水からなる集束剤を調製した。この集束剤中に、ECG75のガラス繊維を浸漬させて集束剤を0.27%付着させた。次に、紡糸されたダブルスクエアエンドのパッケージヤーンを120℃で乾燥し、高速ワーパーで整経し、糊付け機でノニルフェニルエーテルタイプの界面活性剤(商品名：エマルゲン985、花王石鹼(株)製)を0.33%糊付けし、高速エアージェット織機で経糸；44本/25mm、緯糸；32本/25mmの構成で平織りしてガラスクロスを得た。得られたガラスクロスの毛羽及び製織時のヤーンの飛走性を表1に示す。

【0042】次に、そのガラスクロスを高圧水噴射装置を使い、噴射圧50kg/cm<sup>2</sup>で均一に噴射して付着率を0.15%まで洗浄し、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩(商品名：SZ6032、東レシリコン(株)製)1.00%及びそれを溶かすのに必要な酢酸

を添加した処理液に浸漬し、マングルで絞り乾燥して付着率0.25%のガラスクロスを得た。そのガラスクロスの樹脂含浸性並びにラミネートの吸水率及び半田耐熱性を表3に示す。

【0043】[実施例6]水洗脱油を熱脱油に変更したこと以外は、実施例6と同様にして得られたガラスクロスの樹脂含浸性並びにラミネートの吸水率及び半田耐熱性を表3に示す。

【0044】[比較例1]従来の皮膜剤であるヒドロキシプロピル化ハイアミロースコーンスターチを4.00wt%、ヒドロキシプロピル化ノーマルコーンスターチを1.00wt%、水素添加植物油のエマルジョンを1.00wt%、テトラエチレンペンタミンとステアリン酸の縮合物の酢酸活性化物を0.20wt%を含み、残りが湯からなる比較の集束剤を調製した。得られた集束剤中にEC450のガラス繊維を浸漬し、ガラス繊維に集束剤を0.90%付着させた。次に、紡糸されたダブルテーパーエンドのケーキを撚糸機で1z(Z方向に1撚/インチ)の撚りをかけながら巻返し、高速ワーパーで整経し、糊付け機で糊付けし、高速エアージェット織機で経糸；60本/25mm、緯糸；46本/25mmの構成で平織りしてガラスクロスを得た。得られたガラスクロスの毛羽及び製織時のヤーンの飛走性を表1に示す。

【0045】次に、そのガラスクロスに熱脱油し、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩(商品名：SZ6032、東レシリコン(株)製)1.00%及びそれを溶かすのに必要な酢酸を添加した処理液に浸漬し、マングルで絞り乾燥して付着率0.10%のガラスクロスを得た。そのガラスクロスの樹脂含浸性並びにラミネートの吸水率及び半田耐熱性を表2に示す。

【0046】[比較例2]従来の皮膜剤であるヒドロキシプロピル化ハイアミロースコーンスターチを3.00wt%、ヒドロキシプロピル化ノーマルコーンスターチを3.00wt%、水素添加植物油のエマルジョンを0.90wt%、テトラエチレンペンタミンとステアリン酸の縮合物の酢酸活性化物を0.30wt%を含み、残りが湯からなる集束剤を調製した。得られた集束剤中にECG75のガラス繊維を浸漬して、0.85%付着させた。次に紡糸されたダブルテーパーエンドのケーキを撚糸機で0.7z(Z方向に0.7撚/インチ)の撚りをかけながら巻返し、高速ワーパーで整経し、糊付け機で糊付けし、高速エアージェット織機で経糸；44本/25mm、緯糸；32本/25mmの構成で平織りしてガラスクロスを得た。得られたガラスクロスの毛羽及び製織時のヤーンの飛走性を表1に示す。

【0047】次に、そのガラスクロスに熱脱油し、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩(商品名：SZ6032、東レシリコン(株)製)1.10%及びそれを溶



かすのに必要な酢酸を添加した処理液に浸漬し、マング  
ルで絞り乾燥して付着率0.12%のガラスクロスを得  
た。そのガラスクロスの樹脂含浸性並びにラミネートの  
吸水率及び半田耐熱性を表3に示す。

【0048】

【表1】

表1 ガラスクロスの品質とヤーンの飛走性

	付着率 (%)	毛羽 (等級)	飛走性 (等級)
実施例1	0.25	1	1
実施例2	0.20	3	1
実施例5	0.27	3	2
比較例1	0.90	4	3
比較例2	0.85	3	3

表2 ガラスクロスの含浸性とラミネート特性-1

	含浸性	ラミネート特性			
		吸水率 (%) PC120分	半田耐熱性		
			PC120分	PC240分	PC360分
実施例1	3分30秒	1.30	〇〇〇	〇〇〇	〇〇〇
実施例2	3分00秒	1.32	〇〇〇	〇〇〇	〇△△
実施例3	4分30秒	1.45	〇〇〇	〇〇△	△△△
実施例4	5分00秒	1.33	〇〇〇	〇〇〇	△△△
比較例1	13分30秒	1.51	〇〇〇	〇〇△	△△×

【0050】

【表3】

表3 ガラスクロスの含浸性とラミネート特性-2

	含浸性	ラミネート特性			
		吸水率 (%) PC120分	半田耐熱性		
			PC90分	PC120分	PC150分
実施例5	6分30秒	0.74	〇〇〇	〇〇〇	〇〇△
実施例6	7分00秒	0.78	〇〇〇	〇〇〇	△△△
比較例2	30分以上	0.80	〇〇〇	〇〇△	△△×

【0051】表1～3より明らかなように、実施例1～6は比較例1～2に比べ、毛羽、飛走性、含浸性、半田耐熱性に優れていた。

フロントページの続き

(72)発明者 保坂 衛  
福島県福島市鳥谷野字日野 2-7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**